

PAT-NO: JP405062917A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05062917 A

TITLE: MANUFACTURE OF AMORPHOUS SILICON THIN FILM

PUBN-DATE: March 12, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OMI, KAZUAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03250245

APPL-DATE: September 4, 1991

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L029/784 , H01L031/04

US-CL-CURRENT: 136/258, 438/FOR.448

ABSTRACT:

PURPOSE: To stably maintain plasma by a method wherein the atom like hydrogen, to be fed to a film-forming region, is grown by bringing hydrogen molecules to come in contact with heated metal surface, and the feeding condition of the atom like hydrogen is independently controlled separating from the film- deposition condition.

CONSTITUTION: A substrate A is attached to an electrode 101, a film-forming chamber 117 is depressed, and the substrate A is heated up. H<SB>2</SB> gas and Ar gas are fed to the film-forming chamber 117, and the pressure of the

chamber is adjusted. On the other hand, a nozzle 118 is heated up, the  $H_2$  gas, entering into the film-forming chamber passing through the nozzle 118 together with Ar gas, is thermo-dissociated and formed into atomic hydrogen. Besides, RF is applied to an electrode 102, and plasma is generated between the electrodes 101 and 102.  $SiH_4$  gas is allowed to flow into the film-forming chamber 117, and an a-Si film is formed by plasma. At this time, the  $SiH_4$  gas is fed intermittently by switching a valve 116, and an a-Si film-forming process and an atom like hydrogen feeding process are repeated alternately. Accordingly, the feeding of atom-like hydrogen can be controlled independent of film formation.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に対してa-Si層を堆積する膜堆積工程と、成膜領域へ原子状水素を供給する工程とを交互に繰返して、成膜するアモルファスシリコン薄膜の製造法において、上記原子状水素は、加熱した金属表面に水素分子を接触することで生成することを特徴とするアモルファスシリコン薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、太陽電池、ラインセンサやエリアセンサなどの光電変換装置、液晶ディスプレイのTFT、電子写真感光体などに用いられる半導体薄膜として、非晶質シリコンおよびその化合物を基板上に膜堆積するアモルファスシリコン薄膜の製造法に関する。

## 【0002】

【従来技術】アモルファスシリコン（以下、「a-Si」と略記する）およびその化合物を膜堆積した半導体薄膜は、低温で作成が可能であるという利点があるだけでなく、可視光における光吸収が大きいために、特に、大面積が要求される太陽電池、ラインセンサやエリアセンサ、電子写真感光体などの光電変換装置、また、液晶ディスプレイのTFTなどに広く利用されている。

【0003】上記a-Siの半導体薄膜の作成方法としては、現在までに、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ を成膜ガスとするRFプラズマCVD法（所謂GD法）、マイクロ波プラズマCVD法、水素ガスの存在下においてSiターゲットによりArプラズマ中で行う反応性スパッタリング法などが用いられてきた。なお、実験的には、このほかに、光CVD法、ECRCVD法、原子状水素の存在下でのSiの真空蒸着法などの報告があり、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ などの熱CVD法による成膜の例もある。

【0004】これらの方法により得られるa-Si膜は、殆ど、水素を10%またはそれ以上含む、所謂、水素化a-Siであり、a-Si半導体装置に利用できる電子材料としての特性を持っている。このようなa-Siの製造法として、最も普及しているのが、以下に述べるプラズマCVD法であり、ここでは、多くの場合、 $\text{SiH}_4$ または $\text{Si}_2\text{H}_6$ ガスが用いられる。そして、必要に応じて、水素ガスで希釈して、13.56MHzまたは2.54GHzの高周波でプラズマを発生させ、これにより、成膜ガスを分解して、反応性のある活性種をつくって、基板上にa-Si膜を堆積するのである。そして、成膜ガス中にPH、BH、BFなどのドーピングガスを混ざれば、n型またはp型のa-Si半導体装置を作ることができる。a-Siの場合は、単結晶Siと相違して、低温基板やガラス基板の上にも成膜でき、大面積化も容易なだけでなく、光吸収が結晶シリコンの場合よりも強く、特性が等方的で、方向性がなく、多結晶のような結晶粒界がないなどのために、結晶シリコンと

は異なる分野で広く利用されている。

【0005】更に、上記プラズマCVD法では、アモルファス相の中に微結晶相を含むものを作ることができ、このため、必要に応じて、微結晶層の割合を選択して、様々な分野に利用できる半導体装置を提供してきた。

【0006】最近の新しい動きとして、a-Siの成膜法において、水素プラズマ照射によりa-Siの膜質を改良する提案が多数なされている。例えば、特公平2-27824号公報や特開平2-197117号公報に開示されている方法がそれである。しかし、これらの方法は高温が必要であったり、a-Siの結晶化が起き易いなどの問題がある。

【0007】これらとは異なる発想として、Journal of Non-Crystalline Solids 第114巻145頁（1989）や新素材21世紀フォーラム材料連合フォーラム総合シンポジウム予稿集（1990. 2. 4）あるいは応用物理学会春季講演会（1990）予稿集などに開示されている方法がある。これらの方法では、a-Siのネットワークが出来る程度に厚く、そのうえ、H原子が容易に拡散可能な程度に薄いa-Si層を堆積してから、水素プラズマを照射するという手順を繰返し踏まなければならない。その結果、確かに、a-Siの結晶化を抑制しながら高品質のものを得ることができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法では、原子状水素を生成するのにRFやマイクロ波などの高周波プラズマを用いるため、a-Si層の堆積に用いる高周波プラズマと上述の原子状水素を生成するための高周波プラズマとの間で、相互作用があったり、上記2種のプラズマを独立に制御する必要があり、制御が困難であるばかりでなく、プロセスの最適化が難しいという欠点がある。すなわち、例えば、a-Si層の成膜にRFプラズマを使い、原子状水素生成のためにマイクロ波プラズマを用いるとすると、基本的に、1つの真空チャンバーの中で、この2種類のプラズマを安定に、しかも効率良く共存させなければならないのである。しかし、双方とも、個別に最適な放電圧力を選択することは困難である。また、真空中へのマイクロ波投入のためには石英ガラス、その他のマイクロ波の吸収が少ない材料の投入窓が必要となるが、 $\text{SiH}_4$ がこの投入窓の方へ逆拡散して、窓にa-Siを堆積させてしまい、マイクロ波の投入強度を低下させるという問題もある。

## 【0009】

【本発明の目的】上記の問題を解決するために、本発明では、真空中で原子状水素を発生させるのに、a-Si層を生成するプラズマを安定に維持する上で、何等、障害とならない手段を用いる、現実的なアモルファスシリコン薄膜の製造法を提供しようとするものである。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明においては、基板に対してa-Si層を堆積する膜堆積工程と、成膜領域へ原子状水素を供給する工程とを交互に繰返して、成膜するアモルファスシリコン薄膜の製造法において、上記原子状水素は、加熱した金属表面に水素分子を接触することで生成するのである。

【0011】

【作用】このため、a-Si層の堆積/原子状水素の供給を交互に繰返し、膜堆積を行う場合に、真空中では、常にa-Si層の堆積のためのプラズマ制御のみが行われることになるから、プラズマを安定に、効率良く、投入できる。

$$L = v_D \cdot t_D \cdot n \dots\dots\dots (1)$$

$$t_I = (t_D + t_A) \cdot n \dots\dots\dots (2)$$

従って、平均的な堆積速度 $V_D$ は

$$V_D = L/t_I = \{t_D / (t_D + t_A)\} \cdot v_D \dots\dots (3)$$

実際に成膜する場合には、 $L$ および $V_D$ は上式で求めた値に一致するか、それより若干小さい値になる。

【0014】なお、各ステップの $t_D$ 、 $v_D$ 、 $t_A$ は、上記の最も単純な例に限定されるものではなく、例えば、各ステップ毎に $t_D$ 、 $v_D$ 、 $t_A$ が変化しても良く、更に、 $v_D$ は一定値でなく、時間の関数であってもよい。

【0015】さて、本発明の製造法では、 $t_A$ の間、堆積膜表面は原子状水素の照射を受ける。この間に何が起きているかは必ずしも明らかではない。しかし、原子状水素が堆積層の中へ或る程度拡散し、これにより、過剰な原子状水素の引き抜きや、Siネットワークの粗替え（構造緩和）が促進されていると考えられる。実際問題として、 $t_D$ の間に堆積するa-Siの層の厚さ $l$ （ $= v_D \cdot t_D$ ）は2原子層程度以上、例えば、10Å以上、必要である。

【0016】もし、新しく堆積した層が1原子層程度しかないとなると、アモルファス構造を安定に保つことができず、原子状水素の照射により、a-Si膜は、限りなく結晶化して行き、その程度を制御することが極めて困難になる。この原因として考えられるのは、次のようなプロセスが実施されているということである。すなわち、1ステップ前の原子状水素の照射によりできたa-Si層表面の原子状水素の層が、次のステップで表面に堆積するSi原子の表面の拡散を促進し、更に、このステップでSiが3次元的なネットワークを殆ど組めないために、次の原子状水素の照射のとき、a-Siネットワーク（2次元的）を保てずに、結晶化してしまうということである。

【0017】このように、a-Si膜の成膜には、上述の原子状水素の照射による過度のSiネットワークの粗替えを防ぎ、制御性の良い状態で、構造緩和を実現させるために、10Å以上堆積することが必要なのである。

なお、 $t_D$ の間に堆積するa-Si層は、部分的に $\mu c$  ※50

\*【0012】

【実施例】次に、本発明の方法を実施する具体例を図1ないし図8を参照して説明する。本発明でa-Si膜を堆積する手順とは、その一例として図8に示すように、一定時間 $t_D$ の間、a-Si層の堆積を行った後、この堆積したa-Si層に対して別の一定時間 $t_A$ だけ原子状水素供給をするという、一組のステップを繰返すことである。例えば、 $t_D$ の間の堆積速度を $v_D$ とすると、各ステップを $n$ 回繰返した後の堆積膜厚 $L$ と、これに要する堆積時間 $t_I$ とは、単純に計算すれば次のようになる。

\*【0013】

※-Siを含んでいてもよいが、 $t_D$ の間の体積層の厚さが10Å以上あれば、 $\mu c$ -Siを含んだ構造を保存したまま構造緩和して行くと考えられるので、実際に、制御不能な過度の結晶化を防ぐことができる。換言すれば、a-Si膜が10Å以上の厚さに堆積されて、初めて、原子状水素の供給を十分に行っても、制御不能な結晶化が起こらず、望みの程度に微結晶を含んだアモルファス構造のままの構造緩和を図ることができる。

【0018】一方、各ステップでのa-Si層の厚さが100Å以上であると、原子状水素の供給をいくら行っても、構造緩和が進まなくなる。このような構造緩和の程度は、a-Si膜中の水素濃度の減少およびラマンスペクトルの $480\text{ cm}^{-1}$ のピーク半値幅の減少により確かめることができる。従って、 $t_D$ の間に堆積するa-Si層の厚さは、100Å以下、好ましくは50Å以下であることが必要である。なお、 $t_A$ を十分に長く、例えば、60sec程度にすると、スピン密度をあまり増加させずに、a-Si膜中の水素濃度を5%またはそれ以下にまで低下させることができる。このようなa-Si膜は電気伝導度に光劣化の効果が現われず、正孔の移動度が高くなり、デバイス特性が向上する利点がある。また、特に、基板温度を低くした場合に、特性の悪化が少ないので、プラスチック基板などの低コスト基板を使用することが出来る。

【0019】本発明の製造法における原子状水素の供給法は、加熱した金属表面に水素分子を接触させるという単純な方法である。この場合に有利な金属材料は、タングステン(W)やパラジウム(Pb)である。また、加熱温度は1000℃以上が効果的で、例えば、Wの場合、1500~2000℃の温度で、 $\text{H}_2$ の殆ど全てを、 $\text{H}^+$ （原子状水素）に解離する。金属表面に水素分子を接触させる方法には種々の仕方が可能である。最も簡単な方法は、図1および図2に示すように、灼熱したタングステン製の細いノズル118から水素ガスを吹き

5

出す方法である。ここで、真空チャンバー117内を50mTorr程度に保ちながら、ノズル118から水素分子を吹き出すことは、實際上、容易なことであり、上記ノズル118を通過するときに、上記水素分子は熱的に原子状水素に解離され、基板の方向に向けられる。

【0020】なお、図3に示すように、原子状水素を供給するために、ノズル301の中にタングステンワイヤー302を設置して、これをリード線303を介して電源304に接続し、上記ワイヤーを加熱しても良い。また、大面積の基板に原子状水素を供給したい場合には、図4に示すように、扁平な口を持ったノズル401を用いてもよい。ここでは、上記ノズル401の出口に巻線403が配置され、これがリード線を介して電源404に接続されている。原子状水素生成のためのヒーターとしては、図4に示すような巻線403の代りに、図5に示すような、プレート501をスペーサ502を介して重ねた構造のものを用いても良い。ここでも、上記プレート501にはリード線を介して相互接続部503の個所に、電源505が接続してある。この場合には、水素ガスの接触面積が増して、原子状水素の生成効率が高くなる。また、加熱したPbまたはその合金は、水素を透過させる作用が強いので、ノズルを構成せず、図6に示すように、Pbで構成された発熱体603から水素をしみ出させる仕方も可能である。この場合、上記発熱体603はノズル601内に位置し、上記ノズル601を囲むヒーター602で加熱されるようになっている。

【0021】このように、原子状水素を供給するのに、上述のような仕方を実施すれば、プラズマを使用しないので、原子状水素の供給条件を、a-Si膜の成膜条件とは別に、独立して制御できる。ここでは、制御パラメータがノズル温度と水素ガスの流量だけであるから、極めて簡単に制御できる。また、成膜室117（真空チャンバー）内の圧力は、排気系のコンダクタンス調整弁を用いれば、水素ガス流量とは別に、広い範囲で独立して制御が出来る。従って、成膜工程の放電条件は、それだけを独立に最適化できることになる。

【0022】繰返される各成膜工程の間の原子状水素供給工程では、SiH<sub>4</sub>などの成膜ガスの供給を停止しておくが、上記原子状水素の供給だけは持続している。ここでは、成膜室内の圧力をコンダクタンス調整弁により50mTorr程度に保っておけば、成膜ガスを停止しても、プラズマを安定に維持することは容易である。なお、プラズマの安定化のために、Arなどを成膜ガスに混合しても良い。また、必要があれば、原子状水素供給工程で、プラズマをオフして、ノズルからの原子状水素の供給だけを行うようにしてもよい。

【0023】また、上記実施例のノズルの形状を、図7に示すように、周囲にウォータージャケット706を持つ2重筒形とし、内径の大きな部分705に位置して、その発熱体702をスペーサ703を介してノズル701

6

内のガス流の方向に並列配置すれば、ノズル701内の水素ガスの流れに逆行して、成膜ガスがノズル701内を加熱部分（発熱体）へと逆拡散することが防げるから、加熱部分での成膜ガスの分解と、それに伴う加熱金属表面へのSi堆積とを防止することができ、基板上へのa-Siの成膜を、極めて安定に実施できる。なお、上記ウォータージャケット706を備えることで、ノズル外側が、SiH<sub>4</sub>などの成膜ガスの熱分解で汚損されるのを防ぐことができる。

【0024】このような製造法を実現する全体の装置を図1に概略的に示す。ここでは、高周波電極101、102を持つ通常のRFプラズマCVD装置に水素供給ノズル118が設置されている。そして、このノズルには、H<sub>2</sub>、Arなどのガス供給系120、121、122などからガスが供給できるように配管されている。なお、図中、符号120、130、140および150は各種ガスの供給用バルブ、121、131、141および151は流量コントローラ、122、132、142および152はガス供給源である。上記ノズル118は、タングステン製で、電流を流して1500~2000℃に加熱される。勿論、ノズルの材料としては、Ta、Pd、Moその他の高融点材料を使用することが可能である。しかし、水素分子（水素ガス）は、上記ノズルを通過するときに、原子状水素に解離される。図2には、上記ノズルの断面が示されている。ここで、符号201はノズルの主要部を構成するタングステンパイプ、204は導線、205は交流電源である。202は配管に対する絶縁用のセラミックパイプであり、上記パイプ201は上記セラミックパイプ202を介してSU S製のガス配管203に接続されている。

【0025】また、成膜ガス供給系160、161、162などは、配管112、113を通り、切替えバルブ116を介して真空チャンバー117に成膜ガスを供給できるようになっている。なお、図中、符号160、170、180、190および210は各種ガス供給用のバルブ、161、171、181、191および211は流量コントローラ、162、172、182、192および212はガス供給源である。そして、上記切替えバルブ116は、排気ライン114および排気トラップ115へとガスの切替えが出来るようになっている。

【0026】上記成膜室（真空チャンバー）117は、高周波電極101の内部に基板Aを加熱するヒーター103を備え、伝熱で、基板を加熱するようになっている。なお、図中、符号104はヒーター103のためのリード線、105は接地リード、106はプラズマ制御のためのマッチングボックス、107は高周波電源、108は排気ダクト、109は真空ポンプである。

【0027】このような構成の装置を用いて、本発明のa-Si膜製造法を実施した具体例について、以下に説明する。まず、電極101に基板Aを取付け、上記成膜

室117内を $10^{-7}$ Torr台まで減圧し、次にヒーター103に通電して基板Aを280℃まで加熱する。次にH<sub>2</sub>ガスをガス供給系120、121、122から、また、Arガスをガス供給系130、131、132から成膜室117へ供給し、室内の圧力を50mTorrに調整する。一方、ノズル118では、このノズルを1800℃まで加熱し、Arガスとともに、ここを流れて成膜室に入るH<sub>2</sub>ガスを熱解離し、原子状水素などにする。更に、電極102には13.56MHzのRFを印加し、電極101および102間でプラズマを発生させる。この時、マッチングボックス106の働きで、プラズマを安定に維持する。そして、ガス供給系160、161、162よりSiH<sub>4</sub>ガスを流し始める。当初は、上記ガスを排気ライン114に向けているが、ガス流が安定した段階で、切替えバルブ116を働かせ、上記ガスを成膜室117に導入し、既に発生しているプラズマを用いて、成膜工程に入る。この場合、図8に示すように、上記バルブ116の切替えで、SiH<sub>4</sub>ガスの供給を断続し、a-Si膜の成膜工程と、原子状水素の供給工程とを交互に繰返すのである。そして、例えば、上記a-Si膜の各成膜工程毎に、20Åの厚さにa-Si層を堆積する。また、この間の原子状水素の供給工程を、例えば、60secの間、持続する。なお、SiH<sub>4</sub>を流すときの成膜室の圧力は0.1Torrである。

【0028】このようにして製造されたa-Si半導体薄膜（膜厚5000Å）は、実際の試験結果に依れば、膜中水素濃度で、約6at%である。この数値結果は、ノズルからの原子状水素の供給を行わず、連続的に成膜した通常の場合の約半分であった。また、従来の光電流の光照射による劣化特性の低下も、本発明では少なく、連続成膜の場合の約1/5程度である。

【0029】次に、図3に示すようなノズルを用いて、上述の装置により、a-Si膜の製造をする場合について説明する。各ステップはほぼ上述の実施例と同じであるが、ヒーターによる基板Aの加熱温度を340℃に設定し、成膜室117内の圧力を50mTorrに合せる点などが相違する。ここでも、高周波電極102には13.56MHzのRFを印加するが、成膜室117にSiH<sub>4</sub>ガスが流されないうちは、電極間でグロー放電は起きない。そして、基板A表面には上記ノズル118から原子状水素が供給されている。バルブ116の切替え動作で、SiH<sub>4</sub>ガスが成膜室117内に導入され、内圧が40mTorrになると、グロー放電が起こり、基板Aの表面にa-Si膜の堆積がなされる。20secの膜堆積の後、SiH<sub>4</sub>ガスの供給を停止すると、成膜室117

内の圧力が低下し、グロー放電が停止する。この状態でノズル118からの原子状水素の供給を60sec継続する。これを繰返して、所要厚さのa-Si膜の堆積を達成するのである。

【0030】このようにして堆積した、例えば、5μmのa-Si膜は、水素濃度が約4at%であり、正孔のドリフト易動度が通常のGD法によるa-Si膜の場合よりも約1桁、高い良好な特性を示す。

【0031】

- 10 【発明の効果】以上の実施例で示したように、本発明のa-Si膜の製造方法を用いることにより、従来の製造法における問題点、例えば、原子状水素プラズマ照射に伴う膜の結晶化や高周波プラズマの共存による安定性、制御性の困難を回避でき、原子状水素の供給条件を、膜堆積の条件とは切り離して、独立に制御でき、安定したプラズマを維持できるなどの効果が得られる。その結果、膜の光電特性、及び光劣化特性が大幅に向上し、良好なa-Si半導体薄膜の作成が可能になった。

【図面の簡単な説明】

- 20 【図1】本発明を実施するための成膜装置の一実施例の概略図である。

【図2】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

【図3】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

【図4】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

【図5】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

- 30 【図6】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

【図7】本発明における原子状水素の供給手段を示す要部概略図である。

【図8】本発明における成膜のタイムチャートである。

【符号の説明】

101、102 高周波電極

103 ヒーター

106 マッチングボックス

116 切替えバルブ

- 40 117 成膜室（真空チャンバー）

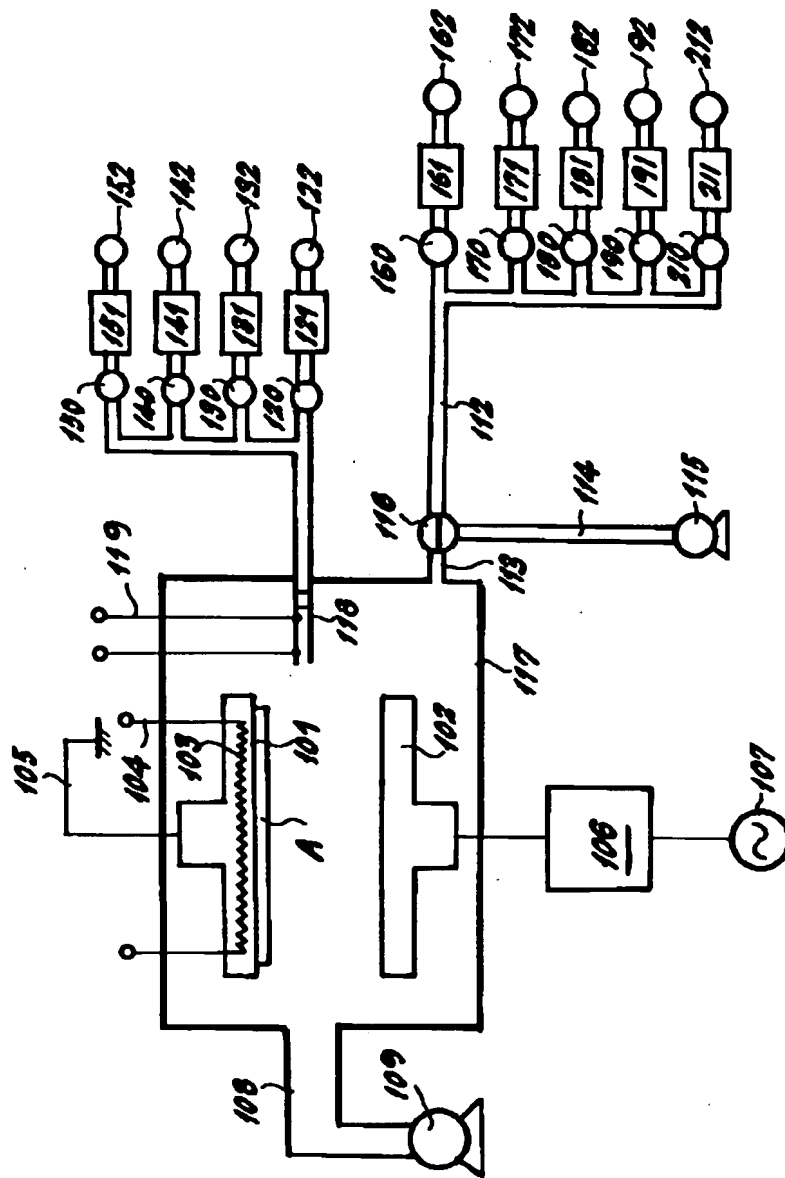
118 ノズル

302 タングステンワイヤー

403 巻線

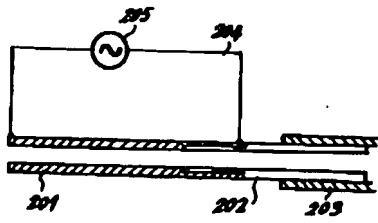
501 プレート

【図1】

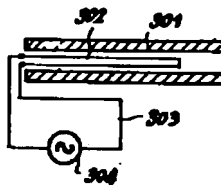




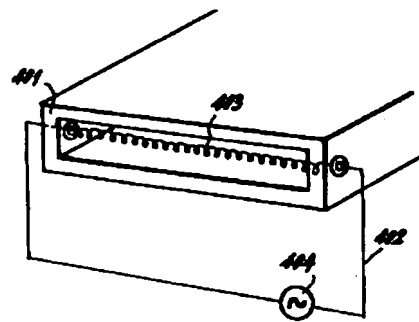
【図2】



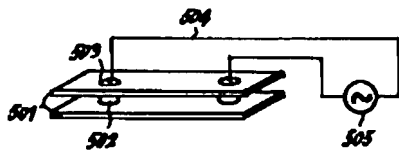
【図3】



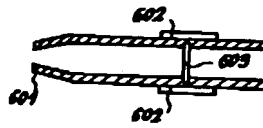
【図4】



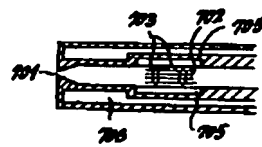
【図5】



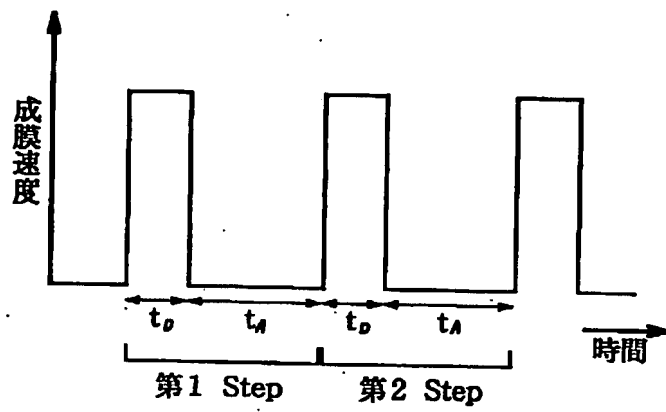
【図6】



【図7】



【図8】



**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 02:35:15 JST 05/12/2007

Dictionary: Last updated 05/11/2007 / Priority:

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In the manufacturing process of the amorphous silicone thin film which repeats by turns the film deposition process which deposits an a-Si layer to a substrate, and the process which supplies atomic hydrogen to a membrane formation field, and forms membranes The above-mentioned atomic hydrogen is the manufacture method of the amorphous silicone thin film characterized by generating a hydrogen molecule by contacting to the heated surface of metal.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the manufacturing process of the amorphous silicone thin film which carries out the film deposition of amorphous silicon and its compound on a substrate as a semiconductor thin film used for TFT of photoelectrical conversion equipment, such as a solar cell, a line sensor, and an area sensor, and a liquid crystal display, an electronic photograph photo conductor, etc.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] [ the semiconductor thin film which carried out the film deposition of amorphous silicone (it is hereafter written as "a-Si"), and its compound ] There is not only an advantage that it can create, at low temperature, but since the optical absorption in visible light is large, it is widely used for TFT of photoelectrical conversion equipment, such as the solar cell and line sensor by which a large area is demanded especially, an area sensor, and an electronic photograph photo conductor, and a liquid crystal display etc.

[0003] As the creation method of the semiconductor thin film of above-mentioned a-Si By the present, it is SiH<sub>4</sub> and Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. RF plasma CVD method (what is called a GD method) made

into membrane formation gas, the microwave plasma CVD method, the reactive sputtering method performed in Ar plasma with Si target under existence of hydrogen gas, etc. have been used. in addition -- there is a report of an optical CVD method, the ECRCVD method, the vacuum deposition method of Si under existence of atomic hydrogen, etc. experimentally -- Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> etc. -- there is also an example of membrane formation by a heat CVD method.

[0004] Most a-Si films obtained by these methods are what is called hydrogenation a-Si that contains hydrogen 10% or more, and have the characteristic as an electronic industry material which can be used for an a-Si semiconductor device. As a manufacturing process of such a-Si, the plasma CVD method described below has spread most, and, in many cases, it is SiH<sub>4</sub> here. Or Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Gas is used. And if needed, it dilutes with hydrogen gas and they are 13.56MHZ or 2.54GHZ. Plasma is generated in high frequency, by this, membrane formation gas is decomposed, the existing reactant activated species are built, and an a-Si film is deposited on a substrate. And if doping gas, such as PH, BH, and BF, is mixed in membrane formation gas, n type or a p type a-Si semiconductor device can be made. It is different from a single crystal Si, and can form membranes also on a low-temperature board or a glass substrate, and in a-Si, it is strong and it is more nearly isotropic than the case where large-area-izing is not only also easy, but optical absorption is crystalline silicon. [ of the characteristic ] It is widely used in a different field from crystalline silicon for there being no directivity and there being no crystal grain community like many crystals etc.

[0005] Furthermore, in the above-mentioned plasma CVD method, what contains \*\*\*\*\* in amorphous \*\* could be made, for this reason, the rate of the micro crystallite layer was chosen if needed, and the semiconductor device which can be used for various fields has been offered.

[0006] As the latest new motion, many proposals which improve the membraneous quality of a-Si by hydrogen plasma irradiation are made in the method of forming a-Si. For example, the method currently indicated by JP,H2-27824,B and JP,H2-197117,A is it. However, high temperature is required for these methods, or there are problems, like crystallization of a-Si occurs easily.

[0007] As the different way of thinking from these Journal of Non-Crystalline Solids There is a method currently indicated by the 114th volume 145 pages (1989), the collection (1990. 2.4) of the new-materials 21st century forum material union forum synthesis SHIMPOJIA drafts or the collection of the Japan Society of Applied Physics spring lecture meeting (1990) drafts, etc. By these methods, it is thick to the grade which can do the network of a-Si, and after H atom moreover deposits a thin a-Si layer on the grade which can be diffused easily, you have to repeat and complete the procedure of irradiating hydrogen plasma. As a result, to be sure, a quality thing can be obtained, controlling crystallization of a-Si.

[0008]

[Problem to be solved by the invention] However, between the high frequency plasma for generating the high frequency plasma used for deposition of an a-Si layer, and above-mentioned atomic hydrogen, in order to use high frequency plasma, such as RF and microwave, for generating atomic hydrogen by these methods Not only control is difficult, but there needs to be an interaction, or it is necessary to control the two above-mentioned sorts of plasma independently, and there is a fault that optimization of a process is difficult. That is, supposing it uses RF plasma for membrane formation of an a-Si layer and uses microwave plasma for example, for atomic hydrogen generation, you have to make two kinds of this plasma live together stably and efficiently in one vacuum chamber fundamentally. However, it is difficult for both sides to choose the optimal electric discharge pressure individually. Moreover, although silica glass and the injection window of material with little absorption of other microwave are needed for a microwave injection into a vacuum, SiH<sub>4</sub> carry out back diffusion to the direction of this injection window, they make a window deposit a-Si, and the problem of reducing the injection intensity of microwave also has them.

[0009]

[Objects of the Invention] In order to solve the above-mentioned problem, when maintaining stably the plasma which generates an a-Si layer, by this invention, it is going to provide generating atomic hydrogen in a vacuum with the manufacturing process of the realistic amorphous silicone thin film using the means acting as an obstacle in any way.

[0010]

[Problem to be solved by the invention] Namely, it sets to the manufacturing process of the amorphous silicone thin film which repeats by turns the film deposition process which deposits an a-Si layer to a substrate, and the process which supplies atomic hydrogen to a membrane formation field, and forms membranes in this invention. The above-mentioned atomic hydrogen generates a hydrogen molecule by contacting to the heated surface of metal.

[0011]

[Function] For this reason, in a vacuum, when repeating supply of deposition/atomic hydrogen of an a-Si layer by turns and performing film deposition, since only plasma control for deposition of an a-Si layer will always be performed, stably, it is efficient and plasma can be supplied.

[0012]

[Working example] Next, the example which enforces the method of this invention is explained with reference to drawing 1 or drawing 8 . it is indicated in drawing 8 as the procedure which deposits an a-Si film in this invention as that example -- as -- definite period of time tD as opposed to this deposited a-Si layer after performing deposition of an a-Si layer in between -- another definite period of time tA only -- it is repeating a set of steps of carrying out atomic hydrogen supply. For example, tD It is vD about the deposition speed of a between. The

deposition film thickness  $L$  if it carries out, after repeating each step  $n$  times, and deposition time  $t_T$  which this takes. It is as follows if it calculates simply.

[0013]

$L = v_D \cdot t_D$ , and  $n$  ..... (1)

$t_T = (t_D + t_A) \cdot n$  ..... (2)

Therefore, average deposition speed  $V_D$   $V_D = L/t_T = \{t_D / (t_D + t_A)\}$  and  $v_D$  .... (3)

When actually forming membranes, they are  $L$  and  $V_D$ . It becomes [ whether it is in agreement with the value calculated by the upper formula, and ] a value a little smaller than it.

[0014] In addition, it is not limited to the above-mentioned simplest example, and  $t_D$  of each step,  $v_D$ , and  $t_A$  are  $t_D$ ,  $v_D$ , and  $t_A$  for every step. You may change and it is  $v_D$  further. You may be not a steady value but the function of time.

[0015] Now, at the manufacturing process of this invention, it is  $t_A$ . The deposition film surface receives irradiation of atomic hydrogen in between. It is not necessarily clear what has occurred in the meantime. however, atomic hydrogen -- the inside of sedimentary layers -- being certain -- grade diffusion is carried out and it is thought that drawing out of superfluous atomic hydrogen and recombination (structure relaxation) of Si network are promoted by this. As a practical question, it is  $t_D$ . Thickness  $l$  ( $=v_D$  and  $t_D$ ) of 10A or more of the layer of a-Si deposited in between is [ beyond 2 atom layer grade ] required, for example.

[0016] Supposing the layer deposited newly has only 1 atom layer grade, amorphous structure cannot be kept stable, but by irradiation of atomic hydrogen, it will crystallize infinite, an a-Si film will go, and it will become very difficult to control the extent. I hear that the following processes are carried out and there is thinking as this cause. [ namely, the layer of atomic hydrogen of the a-Si layer surface made by irradiation of atomic hydrogen in front of 1 step ] Diffusion of the surface of Si atom deposited on the surface at the following step is promoted, and further, since Si can hardly construct a three-dimensional network at this step, at the time of irradiation of the following atomic hydrogen, without the ability maintaining an a-Si network (two-dimensional), I hear that it will crystallize and it is.

[0017] Thus, recombination of too much Si network by irradiation of above-mentioned atomic hydrogen is prevented, and it is in the good state of control nature, and in order to make membrane formation of an a-Si film realize structure relaxation, it is required for it to deposit 10A or more. In addition, the a-Si layer deposited between  $t_D$ (s) is  $t_D$  although muc-Si may be included partially. Since it will be thought that structure relaxation is carried out and it goes, with the structure saved having contained muc-Si if the thickness of the volume layer of a between is 10A or more, too much uncontrollable crystallization can actually be prevented. If it puts in another way, an a-Si film accumulates on a thickness of 10A or more, for the first time, uncontrollable crystallization cannot fully take place supply of atomic hydrogen as a line, but structure relaxation with the amorphous structure which contained micro crystallite in the grade

of a wish can be planned.

[0018] On the other hand, structure relaxation will not progress supply of atomic hydrogen as a line how much as the thickness of the a-Si layer in each step is 100Å or more. Reduction of the hydrogen concentration in an a-Si film and reduction of the peak-mesial-magnitude width of 480cm<sup>-1</sup> of the Raman spectrum can confirm the grade of such structure relaxation. Therefore, tD The thickness of the a-Si layer deposited in between needs to be [ of 100Å or less ] 50Å or less preferably. In addition, tA If it is long enough, for example, is made about 60sec, the hydrogen concentration in an a-Si film can be reduced to 5% or less than it, without making spin density increase not much. The effect of optical degradation does not show up in electrical conductivity, but \*\*\*\*\* of an electron hole becomes high, and such an a-Si film has the advantage whose device property improves. Moreover, since there is little aggravation of the characteristic when substrate temperature is especially made low, low cost boards, such as a plastic board, can be used.

[0019] The method of supplying atomic hydrogen in the manufacturing process of this invention is a simple method of contacting a hydrogen molecule to the heated surface of metal. In this case, advantageous metal material is tungsten (W) and palladium (Pd). Moreover, 1000 degrees C or more are effective, for example, it is the temperature which is 1500-2000 degrees C when it is W, and cooking temperature is H<sub>2</sub>. All are almost \*\*\*\*(ed) to H<sup>+</sup> (atomic hydrogen). To the method of contacting a hydrogen molecule to a surface of metal, various methods are possible. The easiest method is the method of blowing off hydrogen gas from the red-hot thin nozzle 118 made from tungsten, as shown in drawing 1 and drawing 2. Here, keeping the inside of the vacuum chamber 117 at about 50 mTorr, it is easy to blow off a hydrogen molecule from a nozzle 118 in practice, and when passing the above-mentioned nozzle 118, the above-mentioned hydrogen molecule is thermally \*\*\*\*(ed) by atomic hydrogen, and is turned in the direction of a substrate.

[0020] In addition, as shown in drawing 3, in order to supply atomic hydrogen, the tungsten wire 302 may be installed into a nozzle 301, this may be connected to a power supply 304 through the lead 303, and you may scorch the above-mentioned wire. Moreover, as shown in drawing 4, you may use the nozzle 401 with a flat mouth to supply atomic hydrogen to the substrate of a large area. Here, winding 403 is arranged at the exit of the above-mentioned nozzle 401, and this is connected to the power supply 404 through the lead. You may use the thing of structure which piled up the plate 501 as shown in drawing 5 through the spacer 502 instead of winding 403 as shown in drawing 4 as a heater for atomic hydrogen generation. Here, the power supply 505 is connected to the above-mentioned plate 501 through the lead in the part of the interconnection part 503. In this case, the contact surface product of hydrogen gas increases and the generation efficiency of atomic hydrogen becomes high. Moreover, since heated Pd or its alloy has the strong operation which makes hydrogen penetrate, as a

nozzle is not constituted but it is shown in drawing 6, the method of making hydrogen oozing out from the heating element 603 which consisted of Pb(s) is also possible for it. In this case, the above-mentioned heating element 603 is located in a nozzle 601, and is heated at the heater 602 surrounding the above-mentioned nozzle 601.

[0021] Thus, since plasma will not be used for it if the above methods are carried out, although atomic hydrogen is supplied, the conditions of supply of atomic hydrogen are controllable independently apart from the membrane formation conditions of an a-Si film. Here, since the control parameter is only the flux of nozzle temperature and hydrogen gas, it can control very easily. Moreover, the pressure in the membrane formation room 117 (vacuum chamber) can do control independently in the large range apart from hydrogen gas flux, if the KONDAKU wardrobe regulating valve of an exhaust air system is used. Therefore, the electric discharge conditions of a membrane formation process can optimize only it independently.

[0022] the atomic hydrogen supply process between each membrane formation process repeated --  $\text{SiH}_4$  etc. -- although supply of membrane formation gas is stopped, only supply of the above-mentioned atomic hydrogen is maintained. Here, if the pressure of the membrane formation interior of a room is kept at about 50 mTorr by the KONDAKU wardrobe regulating valve, even if it stops membrane formation gas, it is easy to maintain plasma stably. In addition, you may mix Ar etc. in membrane formation gas for stabilization of plasma. Moreover, as long as there is necessity, plasma is turned off and it may be made to perform only supply of atomic hydrogen from a nozzle at an atomic hydrogen supply process.

[0023] Moreover, make form of the nozzle of the above-mentioned example into the double cartridge which has a water jacket 706 in the circumference as shown in drawing 7, and it is located in the portion 705 with a big inside diameter. If parallel arrangement of the heating element 702 is carried out in the direction of the gas stream in a nozzle 701 through a spacer 703 Since it can prevent moving against the flow of hydrogen gas in a nozzle 701, and membrane formation gas carrying out back diffusion of the inside of a nozzle 701 to a part for a heating unit (heating element), decomposition of the membrane formation gas for a heating unit, Si deposition in the heating surface of metal accompanying it can be prevented, and a-Si to a substrate top can be formed very stably. in addition, a thing equipped with the above-mentioned water jacket 706 -- a nozzle outside --  $\text{SiH}_4$  etc. -- it can prevent being soiled with the thermal cracking of membrane formation gas.

[0024] The equipment of the whole which realizes such a manufacturing process is roughly shown in drawing 1. Here, the hydrogen supply nozzle 118 is installed in usual RF plasma CVD equipment with the high frequency electrodes 101 and 102. And it is piped by this nozzle so that gas can be supplied from the gas supply systems 120, 121, and 122, such as  $\text{H}_2$  and Ar, etc. In addition, as for marks 120, 130, 140, and 150, a flux controller, and 122, 132, 142 and 152 are the sources of gas supply the valve for supply of various gas, and 121, 131, 141

and 151 among a figure. The above-mentioned nozzle 118 is a product made from tungsten, sends current and is heated by 1500-2000 degrees C. Of course, as a material of a nozzle, it is possible to use Ta, Pd, and another Mo and high-melting point material. A deer is carried out, and a hydrogen molecule (hydrogen gas) is \*\*\*\*(ed) by atomic hydrogen when passing the above-mentioned nozzle. The section of the above-mentioned nozzle is shown in drawing 2. Here, a lead and 205 are exchange power supplies the tungsten pipe with which a mark 201 constitutes the principal part of a nozzle, and 204. 202 is a ceramic pipe for an insulation to piping, and the above-mentioned pipe 201 is connected to the gas piping 203 made from SUS through the above-mentioned ceramic pipe 202.

[0025] Moreover, the membrane formation gas supply systems 160, 161, and 162 etc. pass along piping 112 and 113, and can supply membrane formation gas now to the vacuum chamber 117 through the change valve 116. In addition, a flux controller, and 162, 172, 182, 192 and 212 are the sources of gas supply the valve for [ various ] gas supply in marks 160, 170, 180, 190, and 210, and 161, 171, 181, 191 and 211 among a figure. And the above-mentioned change valve 116 has come to be able to perform the change of gas to the exhaust air line 114 and the exhaust air trap 115.

[0026] The above-mentioned membrane formation room (vacuum chamber) 117 equips the inside of the high frequency electrode 101 with the heater 103 which heats Substrate A, is \*\*\*\* and heats a substrate. In addition, as for a mark 104, as for the matching box for plasma control, and 107, the lead for a heater 103 and 105 are [ an exhaust air duct and 109 ] vacuum pumps a high frequency power supply and 108 a grounding lead and 106 among a figure.

[0027] The example which enforced the a-Si film manufacturing process of this invention is explained below using the equipment of such composition. First, Substrate A is attached to an electrode 101, the inside of the above-mentioned membrane formation room 117 is decompressed to a  $10^{-7}$ Torr stand, then, it energizes at a heater 103, and Substrate A is heated to 280 degrees C. Next, H<sub>2</sub> Ar gas is supplied for gas to the membrane formation room 117 from the gas supply systems 130, 131, and 132 from the gas supply systems 120, 121, and 122, and indoor pressure is adjusted to 50mTorr. H<sub>2</sub> which heats this nozzle to 1800 degrees C, flows through this with Ar gas with a nozzle 118 on the other hand, and goes into a membrane formation room Heat dissociation of the gas is carried out and it is made atomic hydrogen etc. Furthermore, in an electrode 102, they are 13.56MHZ. RF is impressed and plasma is generated between an electrode 101 and 102. At this time, plasma is stably maintained by work of a matching box 106. And it is SiH<sub>4</sub> from the gas supply systems 160, 161, and 162. It is begun to pass gas. Although the above-mentioned gas is turned to the exhaust air line 114, it is the stage where the gas stream was stabilized, and the change valve 116 is used, the above-mentioned gas is introduced into the membrane formation room 117, and it goes into a membrane formation process at the beginning using the already generated



plasma. In this case, as shown in drawing 8, it is the change of the above-mentioned valve 116, and is SiH<sub>4</sub>. It is intermittent in supply of gas and the membrane formation process of an a-Si film and the supply process of atomic hydrogen are repeated by turns. And an a-Si layer is deposited on a thickness of 20Å for every membrane formation process of the above-mentioned a-Si film, for example. Moreover, the supply process of atomic hydrogen in the meantime is maintained, for example for 60sec. In addition, SiH<sub>4</sub> The pressure of the membrane formation room when passing is 0.1Torr.

[0028] thus -- if the manufactured a-Si semiconductor thin film (5000Å of film thickness) depends on an actual test result -- film Nakamizu -- base -- it is concentration and is about 6 at (s)%. This numerical result was the abbreviation half in usual which did not supply atomic hydrogen from a nozzle but formed membranes continuously. Moreover, in this invention, there are also few falls of the degradation characteristic by optical irradiation of conventional photoelectric current, and they are about about 1 in continuation membrane formation / 5.

[0029] Next, above-mentioned equipment explains the case where an a-Si film is manufactured, using a nozzle as shown in drawing 3. Although each step is the same as an almost above-mentioned example, the cooking temperature of the substrate A at a heater is set as 340-degrees C, and the point of uniting the pressure in the membrane formation room 117 with 50mTorr etc. is different. Here, in the high frequency electrode 102, they are 13.56MHZ. Although RF is impressed, it is SiH<sub>4</sub> to the membrane formation room 117. Before gas is passed, glow discharge does not break out by inter-electrode. And atomic hydrogen is supplied to the substrate A surface from the above-mentioned nozzle 118. By change operation of a valve 116, it is SiH<sub>4</sub>. If gas is introduced in the membrane formation room 117 and internal pressure is set to 40mTorr, glow discharge will happen and deposition of an a-Si film will be made on the surface of Substrate A. After film deposition of 20sec, and SiH<sub>4</sub> If supply of gas is stopped, the pressure in the membrane formation room 117 will decline, and glow discharge will stop. Supply of atomic hydrogen from a nozzle 118 is continued 60 sec in this state. This is repeated and deposition of the a-Si film of necessary thickness is attained.

[0030] Thus, for example, it deposited, hydrogen concentration is about 4 at(s)% and a 5-micrometer a-Si film shows a figure single [ about ] and the good high characteristic rather than the case of the a-Si film by the GD method usual in the degree of drift \*\*\*\* of an electron hole.

[0031]

[Effect of the Invention] By using the manufacture method of the a-Si film of this invention as the above example showed Can avoid the difficulty of the problem in the conventional manufacturing process, for example, the stability by the membranous crystallization and the coexistence of high frequency plasma accompanying atomic hydrogen plasma irradiation, and control nature, and the conditions of supply of atomic hydrogen are separated from the conditions of film deposition. It can control independently and the effect that the stable plasma

is maintainable etc. is acquired. As a result, the membranous photoelectrical characteristic and the membranous optical degradation characteristic improved sharply, and creation of the good a-Si semiconductor thin film was attained.

---

[Translation done.]